

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 03179008 A

(43) Date of publication of application: 05.08.91

(51) Int. Cl

C08F 20/06

C08F 2/10

C08F 2/38

C08F 8/14

C08F 8/32

(21) Application number: 01317674

(22) Date of filing: 08.12.89

(71) Applicant:

NIPPON SHOKUBAI KAGAKU
KOGYO CO LTD

(72) Inventor:

NAGASUNA KINYA
SUMINAGA NORISUKE
KIMURA KAZUMASA
SHIMOMURA TADAO

(54) PRODUCTION OF WATER-ABSORPTIVE RESIN
OF EXCELLENT DURABILITY

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the title resin excellent in the durability and liquid permeability of a swollen gel and showing a high water absorption rate even to physiologic saline by subjecting an aqueous solution containing a water-soluble, ethylenically unsaturated monomer, a crosslinking agent and a water-soluble chain transfer agent each in a specified amount to aqueous solution polymerization.

CONSTITUTION: An aqueous monomer solution of a concentration of from 30wt.% to the saturation concentration containing a water-soluble, ethylenically unsaturated monomer (e.g. acrylic acid/sodium acrylate mixture), 0.005-5mol%, based on this monomer, crosslinking agent (e.g. trimethylolpropane tri-acrylate) and 0.001-1mol%, based on this monomer, water-soluble chain transfer agent (e.g. sodium hypophosphite) is subjected to aqueous solution polymerization.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報 (A) 平3-179008

⑬ Int. Cl. 5

C 08 F 20/06
2/10
2/38

識別記号

M B C
M C J

庁内整理番号

7107-4 J
8215-4 J ※

⑭ 公開 平成3年(1991)8月5日

審査請求 未請求 請求項の数 16 (全13頁)

⑮ 発明の名称 耐久性の優れた吸水性樹脂の製造方法

⑯ 特 願 平1-317674

⑰ 出 願 平1(1989)12月8日

⑱ 発明者 長砂 欣也 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

⑲ 発明者 角永 審資 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

⑳ 発明者 木村 和正 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

㉑ 発明者 下村 忠生 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

㉒ 出願人 日本触媒化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

耐久性の優れた吸水性樹脂の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 水溶性エチレン性不飽和単量体(A) および該単量体(A) に対し、架橋剤(B) 0.005~5モル% および水溶性連鎖移動剤(C) 0.001~1モル% を含有する30重量%~飽和濃度の該単量体(A) 水溶液を、水溶液重合させることを特徴とする耐久性の優れた吸水性樹脂(D) の製造方法。

2. 水溶性エチレン性不飽和単量体(A) および該単量体(A) に対し、架橋剤(B) 0.005~5モル% および水溶性連鎖移動剤(C) 0.001~1モル% を含有する30重量%~飽和濃度の該単量体(A) 水溶液を、水溶液重合させて得た吸水性樹脂(D) の表面近傍を吸水性樹脂(D) 中の官能基と反応しうる親水性架橋剤(E) で架橋させることを特徴とする耐久性の優れた吸水性樹脂(F) の製造方法。

3. 水溶性連鎖移動剤(C) が次亜塩酸塩である請求項1または2記載の製造方法。

4. 架橋剤(B) の使用量が水溶性エチレン性不飽和単量体(A) に対して0.02~1モル% である請求項1または2記載の製造方法。

5. 水溶性エチレン性不飽和単量体(A) 水溶液の濃度が35重量%~飽和濃度である請求項1または2記載の製造方法。

6. 水溶性エチレン性不飽和単量体(A) がアクリル酸およびアクリル酸アルカリ金属塩および/またはアンモニウム塩を少なくとも50重量%含んでなる請求項1または2記載の製造方法。

7. 水溶性エチレン性不飽和単量体(A) 水溶液を回転攪拌軸を有する反応器内で、水溶液重合させることを特徴とする請求項1または2記載の製造方法。

8. 回転攪拌翼を有する反応容器が複数の回転攪拌翼を有してなる請求項7に記載の製造方法。

9. 複数の回転攪拌軸を有する反応容器が双腕型ニーダーである請求項8に記載の製造方法。

10. 架橋剤(B)の使用量が水溶性エチレン性不飽和単量体(A)に対して0.04~0.4モル%である請求項9に記載の製造方法。

11. 吸水性樹脂(D)100重量部に対して、水0~20重量部および親水性有機溶剤(G)0~20重量部の存在下、カルボキシル基と反応しうる2個以上の官能基を有する化合物(E-1)及び/または多価金属塩(E-2)からなる群から選ばれた少なくとも1種の親水性架橋剤(E)を0.005~5重量部を混合し、40~250℃で加熱することによりなる請求項2記載の製造方法。

12. 親水性架橋剤(E)が化合物(E-1)である請求項11記載の製造方法。

13. 化合物(E-1)が多価アルコール化合物、多価グリシジルエーテル化合物、多価オキサゾリン化合物及び多価アミン化合物からなる群から選ばれる1種または2種以上のものである請求項12記載の製造方法。

14. 水が吸水性樹脂(D)100重量部に対して0.5~10重量部の量で用いられてなる請求項

11記載の製造方法。

15. 親水性有機溶剤(G)が吸水性樹脂(D)100重量部に対して0~8重量部の量で用いられてなる請求項11記載の製造方法。

16. 加熱が90~220℃である請求項11記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は耐久性の優れた吸水性樹脂の製造方法に関するものである。更に詳しくは、吸水倍率、吸水速度、膨潤時の耐久性に優れ、膨潤ゲルのペトツキが少なく通液性に優れた吸水性樹脂の製造方法に関するものである。

かかる吸水性樹脂は安価に簡便に製造でき安全性に優れているだけでなく、優れた吸水能を持っているため、生理用品、紙オムツなどの衛生材料として、農園芸、绿化用の保水剤として、更にその広範な吸収性物品の材料として広く使用できる。

【従来の技術】

近年、自重の数10倍から数100倍の水を吸収する吸水性樹脂が開発され、紙おむつ、生理用ナプキン等の衛材分野をはじめとして農林業分野、土木分野等に幅広く用いられている。

この様な吸水性樹脂としては、例えばポリアクリル酸部分中和物架橋体(特開昭55-84304号)、澱粉-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物(特公昭49-43395号)、澱粉-アクリル酸エステル共重合体の中和物(特開昭51-125468号)、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体の鹼化物(特開昭52-14689号)、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物(特公昭53-15959号)またはこれらの架橋体などが知られている。

これら吸水性樹脂に望まれる特性としては、水性液体に接した際の高い吸収倍率や優れた吸水速度、水性液体を含んだ基材から液を吸い上げるために優れた吸引力などが求められる。

しかしながら、吸水性樹脂の用途によっては、特に膨潤ゲルの耐久性、経時安定性が上記特性に加えて必要となってくる。例えば、従来の吸水性樹脂を衛生材料用として紙オムツなどに用いた場合、尿を吸収した吸水性樹脂の膨潤ゲルが経時に劣化した分解を起こしたり、また農園芸用などの長期間の使用で劣化し分解を起こすことがあつた。

これまでに知られている吸水性樹脂の膨潤ゲルの劣化、分解の防止方法としては吸水性樹脂に含酸素還元性無機塩やラジカル連鎖禁止剤などを含有させる方法(特開昭63-118375号、特開昭63-152667号)、酸化剤を含有させる方法(特開昭63-153060号)、硫黄含有還元剤を含有させる方法(特開昭63-272349号)などがある。しかしながら、これらの方法はいずれも吸水性樹脂に劣化防止のための添加剤を加える方法であり、他の添加剤を加えるということは、それら吸水性樹脂が衛生材料などに使用されることを考えると、安全性の面から必ず

しも好みいものではなかった。

そこで架橋剂量を多く用いて吸水性樹脂の架橋密度を高めることで、ゲル強度を高め耐久性を向上させる方法もあるが、これらの吸水性樹脂は充分な耐久性を持たせるには、高架橋のため吸水倍率が極端に低くなってしまうのが実情であった。このように現在、安全性に優れ、吸水倍率が高く、且つ耐久性に優れた吸水性樹脂は得られていない。

また、上記の耐久性に加えて、オムツなどに組み込んだ際に膨潤ゲルのペトツキや通液性の低下などが問題になることがあった。吸水性樹脂には水溶性となる部分（以下、これを水可溶分と呼ぶ。）が存在し、これら水可溶分のため、吸水後の膨潤ゲルがペトツイたり、オムツなどの吸收物品に組み込んだ際にはこのペトツキのため通液性が低下し、新たな尿が排出された際にモレを起こすことがある。水可溶分量は一般に吸水倍率と正の相関関係にあり、水可溶分低減のためには吸水性樹脂の架橋密度を上げなければならず、その為

キ感が少なく通液性に優れた吸水性樹脂の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段及び作用】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、

(1) 特定量の架橋剤(B)と水溶性連鎖移動剤(C)を含有した水溶性エチレン性不飽和単量体(A)水溶液を特定の濃度範囲で水溶液重合することにより、吸水倍率を高く保ちつつ、耐久性が向上し、水可溶分の分子量の低下に伴いゲルのペトツキ感や通液性も改善された良好な吸水性樹脂(D)が生産性よく得られること。

(2) さらに上記(1)の製造方法で得られた吸水性樹脂(D)の表面近傍を親水性架橋剤(E)で架橋させることにより、更に優れた吸水特性の改善効果を示し、高い吸水倍率を保ちつつ、より耐久性、ゲルのペトツキ感や通液性が向上し、吸水特性に優れた吸水性樹脂(F)が得られること。

を見い出し本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、

に可溶分の少ない吸水性樹脂は吸水倍率も低下してしまうのが実情であった。

しかし、この様な吸水性樹脂において架橋剤の配合量を増加すればするほど耐久性が向上することは公知であるが、架橋剤の量が増えればそれだけ吸水倍率が低下するという問題点があった。また吸水性樹脂の製造時に連鎖移動剤を使用することにより吸水倍率を向上させる技術が開示されている（U.S.P. 4,698,404）。しかしこの場合、水や生理食塩水に対する吸水倍率は確かに向上するが人尿に対しては吸水倍率の増加は殆ど認められていない。

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記現状に鑑みなされたものである。従って本発明の目的は耐久性の優れた吸水性樹脂の製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、生理食塩水に対してもまた特に人尿に対しても高い吸水倍率を示し、使い捨てオムツに使用した際に優れた耐久性を示し、且つ該オムツでの戻り量も少なく、ゲルのペトツ

キ感が少なく通液性に優れた吸水性樹脂の製造方法を提供することにある。

水溶性エチレン性不飽和単量体(A)および該単量体(A)に対し、架橋剤(B)0.005～5モル%、水溶性連鎖移動剤(C)0.001～1モル%を含有する30重量%～飽和濃度の該単量体(A)水溶液を~~分散剤の存在下~~、水溶液重合させることを特徴とする耐久性の優れた吸水性樹脂(D)の製造方法。

並びに、

水溶性エチレン性不飽和単量体(A)および該単量体(A)に対し、架橋剤(B)0.005～5モル%、水溶性連鎖移動剤(C)0.001～1モル%を含有する30重量%～飽和濃度の該単量体(A)水溶液を~~分散剤の存在下~~、水溶液重合させて得た吸水性樹脂(D)の表面近傍を吸水性樹脂中の官能基と反応しうる親水性架橋剤(E)で架橋させることを特徴とする耐久性の優れた吸水性樹脂(F)の製造方法。

に関するものである。

本発明をさらに詳しく説明する。

本発明に用いる水溶性エチレン性不飽和単量体

(A) (以下、単量体(A))としては官能基を有するものであり、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマール酸、クロトン酸、イタコン酸、ビニルベンゼンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、及びそれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アクリルアミド、メタクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、及びそれらの四級塩などを挙げることができ、これらの群から選ばれる少なくとも1種のものが使用できる。

なかでも上記の単量体(A)の内、得られる吸水性樹脂の性能やコストの点からアクリル酸を主成分として用いることが好ましく、その際はアクリ

(A)がカルボキシル基を有する場合には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類；(ポリ)エチレングリコールジグリシルエーテル、グリセロールポリグリシルエーテル等の多価グリシル化合物；エチレンジアミン、ポリエチレンイミン等の多価アミン；その他、多価オキサゾリン化合物、ハロエポキシ化合物、多価イソシアネート、多価金属塩等があり、また分子内に重合性不飽和基と反応性官能基を合わせ持つものとしてはグリシル(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等を例示することが出来る。これらの架橋剤(B)のなかでは、分子内に2個以上の重合性不飽和基を有する化合物を用いることが得られる吸水性樹脂の耐久性や吸水特性の点から特に好ましい。

これら架橋剤(B)の本発明に於ける使用量は、目的とする吸水倍率の吸水性を得るために水溶性

ル酸及びそのアルカリ金属塩および／またはアンモニウム塩の含有率は単量体(A)の内で50重量%以上とすることが好ましく、更に好ましくは75重量%以上とすることである。

また本発明において耐久性の優れた吸水性樹脂を得るには分子内に2個以上の重合性不飽和基や反応性官能基を有する架橋剤(B)を特定量用いることが必須である。これら架橋剤(B)として例えば、分子内に2個以上の重合性不飽和基を有する化合物として、例えばN,N'-メチレンビスアクリルアミド、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、グリセリンアクリレートメタクリレート、(メタ)アクリル酸多価金属塩、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリアリルアミン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート等を挙げることができる。また反応性官能基を有するものとしては、例えば、単量体

連鎖移動剤(C)を用いない他は同一条件で行う場合の架橋剤の使用量に比べて、2～100倍モル、更に好ましくは4～10倍モルである。具体的には、架橋剤(B)の使用量は単量体(A)に対して0.005～5モル%である。これら架橋剤(B)の使用量が0.005モル%未満では得られた吸水性樹脂の吸水倍率は高いものが得られるが、耐久性に劣り且つ水可溶分が多くその分子量も高いためゲルのベトつき感や通液性に劣ったものとなる。また5モル%を越えて多く使用すると吸水倍率が非常に低いものとなってしまう。また架橋剤の使用量は後述する水溶性連鎖移動剤(C)の使用量にもよるが、好ましくは0.02～1モル%であり、更に好ましくは0.04～0.4モル%であり、更により好ましくは0.08～0.2モル%である。

また上記架橋剤(B)の他に、グラフト重合によって架橋を形成させる方法を併用してもよい。この様な方法として、セルロース、澱粉、ポリビニルアルコール等の親水性高分子の存在下に単量体

(A) 水溶液を重合させ、重合時にグラフト重合に起因する架橋を形成させる方法が挙げられ、これらの水溶性高分子は単量体(A)に対して1~50重量%の範囲で用いるのが好ましい。

本発明は特定量の水溶性連鎖移動剤(C)を用いることが必須である。

方法による
本発明の吸水性樹脂(B)は~~特に~~、特定量の水溶性連鎖移動剤(C)を選び、且つ通常の製造方法に比べて2~100倍モルと多量の架橋剤を使用し高架橋として重合を行うことで初めて、耐久性が非常に優れ、生理食塩水のみならず人尿に対しても高い吸水倍率を示し、また水可溶分の分子量が低いため、ゲルのペトツキ感や通液性の低下などの悪影響が少ない等と言う、優れた吸水性樹脂が得られる。

本発明に使用する水溶性連鎖移動剤(C)としては、水または水溶性エチレン性不飽和単量体に溶解するものであれば特に制限されず、チオール類、チオール酸類、2級アルコール類、アミン類、次亜塩酸塩類などを挙げることができ、具体的に

5重量%~飽和濃度の範囲である。30重量%未満の濃度では単位反応容積当たりの生産性が下がり、また乾燥工程にも時間を要し、生産性が低下して工業的観点から好ましくない。従来の重合法では生産性向上のため飽和濃度付近で重合を行うと自己架橋などの不要な反応が起こり吸水倍率が低下するため、重合時に使用できる架橋剤(B)の量が限られ、そのため耐久性に乏しい吸水性樹脂しか得られなかった。しかし本発明の方法によれば、水溶性連鎖移動剤(C)の使用量を選ぶことによって自己架橋反応が抑制され、架橋剤(B)の使用量が増やすので耐久性に優れた高吸水倍率の吸水性樹脂を高濃度で生産性よく製造することができる。

また必要に応じて単量体(A)水溶液に増粘剤を使用してもよい。この様な増粘剤としては、例えばポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等を挙げることができる。

本発明に於て単量体(A)水溶液を重合させ吸水

はメルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、3-メルカプトプロピオン酸、イソブロパノール、次亜塩酸ナトリウム、塩酸、およびそれらの塩類が使用され、これら群から選ばれる1種または2種以上が用いられるが、その効果から次亜塩酸ナトリウムなどの次亜塩酸塩を用いることが好ましい。

水溶性連鎖移動剤(C)の使用量は水溶性連鎖移動剤の種類や使用量、単量体(A)水溶液の濃度にもよるが、単量体(A)に対して0.001~1モル%であり、好ましくは0.005~0.3モル%である。この使用量が0.001モル%未満では、本発明~~に用いる~~架橋剤(B)の使用量では架橋密度が高く吸水倍率が低くなりすぎて好ましくない。また1モル%を越えて多く使用すると水可溶分が増加し、耐久性がかえって低下するので好ましくない。

本発明に用いられる単量体(A)水溶液の濃度としては30重量%~飽和濃度、より好ましくは3

性樹脂を得る重合法としては、公知の重合技術、例えば水溶液重合、逆相懸濁重合、沈殿重合、塊状重合、紫外線や電子線などの活性エネルギーによる重合などの中でも、性能面や生産性やコスト面で優れた吸水性樹脂を得る方法として水溶液重合が採用される。水溶液重合を行う方法としては、例えば型枠の中で行う注型重合(特公昭48-42466)、ベルトコンベアー上で重合する方法(特開昭58-49714)、含水ゲル状重合体を細分化できるような攪拌羽根を有するニーダーなどの中で重合する方法(特開昭57-34101)などが例示できる。

この様な水溶液重合が行われる場合、水溶性連鎖移動剤(C)による均一な連鎖移動反応や架橋剤(B)による均一な架橋反応を進行させ、より性能の優れた吸水性樹脂を得るためにには、重合熱が均一に除去されることが好ましい。そのためには重合ゲルが一体となる重合法ではなく、重合の開始から終了までの全時間あるいは一部で、好ましくは全時間で反応系の重合ゲルが攪拌され重合熱の

均一な除去がなされることが好ましく、よって重合反応は回転攪拌翼を有する反応容器内で行われることが好ましい。回転攪拌翼を有する反応器としては、特に制限はないが、重合ゲルに対する攪拌力が大きいものが好ましく、重合の進行に伴い生成する重合ゲルを回転攪拌翼によって剪断力を与える反応機なども例示でき、また攪拌力を大きくするためには回転攪拌翼は複数であることがより好ましい。反応機としては例えば一軸の混練機、一軸の押出機、双腕型ニーダーおよび三軸ニーダーなどが挙げられる。また双腕型ニーダーを用いると、重合ゲルを細かく細分化し重合の全時間にわたり均一に攪拌ができ重合熱の均一な除去を行えるので、より性能の優れた吸水性樹脂が得られるので好ましい。

本発明に於て、水溶液重合に使用されるラジカル重合開始剤としては水溶性であれば特に制限されず、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩；~~過酸化水素~~セーブルハイドロバーオキサイド、クメンハイドロバーオ

る。この使用量が0.001モル%未満では重合時間や誘導期間が長くなり、また残存モノマーも多くなり易く好ましくない。また従来の重合方法では、残存モノマー低減や誘導期間、重合時間の短縮のため、重合開始剂量を増加させると自己架橋などの不要な反応が起こり吸水倍率が低下するため、使用できる開始剂量も限られてきていたが、本発明の方法によれば、かかる欠点は改善され開始剂量は増加させても高性能の吸水性樹脂が得られる。しかし2モル%より多く使用しても、添加量に見合った効果が少ないばかりか、重合反応の制御が困難となってしまうので好ましくない。

本発明で得られる吸水性樹脂は高濃度で重合させその重合熱により乾燥と重合を同時にやっても良いし、重合後の含水率によっては得られた含水ゲルを更に乾燥することによって吸水性樹脂として使用してもよい。乾燥方法としては公知の乾燥方法を用いることができ、例えば有機溶剤中での共沸脱水による方法、強制通風炉、減圧乾燥器、マイクロ波乾燥器、赤外線乾燥器、所定温度に加

キサイド等のハイドロバーオキサイド；2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩等のアゾ化合物；その他、第二セリウム塩、過マンガン酸塩等が挙げられる。中でも得られた吸水性樹脂の性能面や分解生成物の安全性等の点から、過硫酸塩、過酸化水素、アゾ化合物よりなる詳から選ばれる1種または2種以上が好ましい。

またラジカル重合開始剤が酸化性ラジカル重合開始剤の場合、還元剤を併用してレドックス系開始剤として用いても良い。用いられる還元剤としては、例えば亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム等の亜硫酸(水素)塩；チオ硫酸ナトリウム等のチオ硫酸塩；亜ニチオン酸塩；硫酸第一銅、硫酸第一鉄等の金属塩；2-アスコルビン酸等の有機還元剤；アニリン、モノエタノールアミン等のアミン類が挙げられる。

ラジカル重合開始剤の使用量は広い範囲とすることができるが、通常、単量体(A)に対して0.001～2モル%の範囲とするのが好ましく、更に好ましくは0.01～0.5モル%の範囲であ

熱されたベルトまたはドラムドライヤー等を用いる乾燥方法が挙げられる。これらの乾燥方法を用い、重合後の含水ゲルを80℃以上で、より好ましくは80～230℃で乾燥することが好ましい。~~未満~~80℃~~以上~~では乾燥に時間がかかり生産性の~~を越えうる~~点から好ましくない。また230℃~~以上~~では吸水性樹脂の劣化が起こる場合があるので注意を要する。

また以上の様に重合、乾燥して得られた吸水性樹脂は、必要により粉碎およびまたは分級して使用される。

さらに本発明は、前記製造方法によって得られる吸水性樹脂(D)の表面近傍を特定の親水性架橋剤(E)で架橋させた吸水性樹脂(F)の製造方法をも提供する。本発明の前記製造方法によって得られた吸水性樹脂(D)は、~~表面近傍の架橋による~~従来の吸水性樹脂に比べて著しい吸水特性の改善効果を示し、表面近傍を架橋した吸水性樹脂(F)は表面近傍を架橋する前の吸水性樹脂(D)に比べ、さらに耐久性に優れ吸水特性に優れたものに

なる。

本発明に於て使用される親水性架橋剤(E)としてはカルボキシル基と反応しうる官能基を1分子中に2個以上有する化合物(E-1)及び/または多価金属塩(E-2)である。例えば吸水性樹脂(D)がカルボキシル基を有する場合には、化合物(E-1)としてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1,4-ブタジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、ベンタエリスリトール、ソルビトール、ポリビニルアルコール等の多価アルコール化合物；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリブロ

ビレングリコールジグリシジルエーテル等の多価グリシジルエーテル化合物；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ポリエチレンイミン等の多価アミン化合物；1,2-エチレンビスオキサゾリン、ポリイソプロペニルオキサゾリン等の多価オキサゾリン化合物；エピクロロヒドリンなどのハロエポキシ化合物；その他の多価アジリジン化合物、多価イソシアネット化合物などが挙げられ、多価金属塩(E-2)としては亜鉛、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、鉄、ジルコニアム等の水酸化物及び塩化物などが挙げられる。これらの群より1種または2種以上を用いることが好ましく、中でも化合物(E-1)を必須に用いることが好ましく、特に多価アルコール類、多価グリシジル化合物類、多価アミン類を親水性架橋剤(E)として用いることが表面架橋効果の点から好ましい。また親水性架橋剤(E)として、化合物(E-1)と多価金属塩(E-2)を併用して用いて混合性を向上させても構わない。

本発明に於て使用された親水性架橋剤(E)の量

は上記、製造方法によって得られた吸水性樹脂(D)100重量部に対して、0.005~5重量部、好ましくは0.01~1重量部の範囲の割合であり、この範囲内の量であれば諸特性に優れた表面架橋^{され}た吸水性樹脂(F)が得られる。親水性架橋剤(E)の量が5重量部を越える場合、不経済となるばかりか、未反応の親水性架橋剤(E)が得られた吸水性樹脂(F)に残存する可能性がある上に、適正な架橋効果を達成する上で過剰量となり得られる吸水性樹脂(F)の吸水倍率は小さくなり好ましくない。また0.005重量部未満の少ない量では本発明の効果が得られにくい。

本発明に於て、吸水性樹脂(D)と親水性架橋剤(E)とを混合する際、水及び/または親水性有機溶剤(G)を用いてもよい。

本発明に於て、水の使用量は吸水性樹脂(D)100重量部当たり20重量部^{未満}、好ましくは0.5~10重量部の範囲の割合である。

また親水性有機溶剤(G)として例えば、メタノール、エタノール、n-ブロパノール、iso-

ブロパノール、n-ブタノール、iso-ブタノール、セーブタノール等の低級アルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン等のケトン類；ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類を挙げることができ、その使用量は吸水性樹脂(D)100重量部に対して0~20重量部、好ましくは0~8重量部の範囲の割合である。

本発明に於て、吸水性樹脂(D)を親水性架橋剤(E)と混合し、吸水性樹脂の表面近傍を架橋する方法としては、以下の様な方法が例示される。

(I) 吸水性樹脂(D)に親水性架橋剤(E)および必要により、水(水蒸気)及び/または親水性有機溶剤(G)の混合液を噴霧、あるいは滴下混合する方法。

または、

(II) 吸水性樹脂(D)を重合不活性な疎水性有機溶剤中に分散・懸濁させ、親水性架橋剤(E)および必要により、水及び/または親水性有機溶剤

(G) を攪拌下に添加する方法。

この場合、親水性架橋剤(E)を特定の界面活性剤を用いて、予め疎水性有機溶剤に乳化、懸濁させその乳化液を吸水性樹脂(D)の分散懸濁液中に添加する方法が好ましい。

または、

(II) 吸水性樹脂(D)を水と親水性有機溶剤(G)の混合溶剤中に分散させ、親水性架橋剤(E)を添加する方法。

などが挙げられる。

以上の様にして、本発明の方法によって得られる吸水性樹脂(D)と親水性架橋剤(E)および必要により、水及び／または親水性有機溶剤(G)を混合して得られた混合物を加熱処理するには、通常の加熱器や加熱炉を用いることができる。例えば溝型攪拌乾燥器、回転乾燥器、円盤乾燥器、ねつ和乾燥器、流動層乾燥器、気流乾燥器、赤外線乾燥器、誘電加熱乾燥器などである。又(II)の方法で吸水性樹脂(D)に有機溶剤中で親水性架橋剤(E)を添加した後、有機溶剤中でそのまま加熱し

樹脂である。本発明の方法によればこの様な優れた吸水性樹脂は、水溶性エチレン性不飽和单量体(A)を特定量の架橋剤(B)及び特定量の水溶性連鎖移動剤(C)の存在下で水溶液重合を行うだけで簡便に製造でき、更に得られた吸水性樹脂(D)の表面近傍を特定の親水性架橋剤(E)で架橋させ、吸水速度や耐久性の格段に向上された吸水性樹脂(F)が得られる。かかる吸水性樹脂(D)および(F)は、安価に製造でき従来にない優れた吸水特性を有しているため、衛生材料、食品用、土木、農業などの分野に幅広く利用できる。

この様に本発明の吸水性樹脂及びその製造方法は、

(1) 従来、高吸水倍率の吸水性樹脂を得るために架橋剤量を減らして重合を行っていたため、膨潤ゲルの耐久性が乏しかったが、本発明の方法では多くの架橋剤を用いても、高吸水倍率なため、膨潤ゲルが優れた耐久性を示す。

(2) 従来の吸水性樹脂では得られなかつた、人尿に対する高い吸水倍率を示す。

反応させてもよい。

加熱処理温度は用いられる親水性架橋剤(E)の種類などにもよるが、40～250℃が好ましく、より好ましくは90～220℃の範囲である。40℃未満では反応に時間がかかり生産性の低下を起こすのみならず、親水性架橋剤(E)の一部が未反応となり得られた吸水性樹脂(F)に残存する恐れがあり好ましくない。250℃を越える高温では、吸水性樹脂(D)の種類によっては熱劣化が起こる場合があるので注意が必要である。

なお、表面架橋した吸水性樹脂(F)や、表面架橋していない吸水性樹脂(D)を必要により破碎造粒してもよい。

【発明の効果】

本発明により得られる吸水性樹脂は従来の方法では得られなかつた、膨潤ゲルの耐久性に優れ、生理食塩水や特に人尿に対しても高吸水倍率で、しかも水可溶分の分子量が低く、膨潤ゲルのペトツキや通液性が大幅に改善された、安全な吸水性

(3) 用いる单量体を飽和濃度近くの高い濃度で重合させても、自己架橋など不要な反応が抑えられた高性能の吸水性樹脂が得られる為、高濃度で重合が可能で高い生産性で製造ができる。

(4) 本発明の吸水性樹脂は高い吸水倍率は示すが、付随する水可溶分はその分子量が低いため、水可溶分による膨潤ゲルのペトツキや通液性の低下などの悪影響を及ぼさない。

(5) 表面近傍を架橋することで、従来の吸水性樹脂の表面架橋で得られなかつた吸水特性の改善効果を示し、更に優れた耐久性や吸水速度を示す。

(6) 従来、残存モノマー低減や説導期間、重合時間の短縮のため重合開始剤量を増加させると、自己架橋などの不要な反応が起こり高吸水倍率のものが得られなかつたが、重合開始剤量を増やしても高吸水率のものが得られ低い残存モノマー量となる。

等の優れた長所を有するものである。

(実施例)

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。尚、実施例に記載の吸水性樹脂の諸物性は下記の試験方法によって測定した値を示す。また、部は重量部を示す。

(1) 生理食塩水の吸水倍率

吸水性樹脂1.0gを150mlの0.9重量%塩化ナトリウム水溶液中の入ったビーカーに浸漬し、ゆっくりマグネットスターで攪拌した。6時間後に膨潤ゲルを金網で濾過し、十分に水切りをした後の膨潤ゲルの重さを測定し、以下の式で吸水倍率を算出した。

$$\text{吸水倍率(g/g)} = \frac{\text{膨潤ゲルの重量}}{\text{吸水性樹脂の重量}}$$

(2) 人尿の吸水倍率

(1) の生理食塩水に代えて、成人男子10人からサンプリングした人尿を用いる以外は同様に行い、人尿での吸水倍率を測定した。

察した。劣化状態の判定は、○～△～×の3段階評価とした。

○：膨潤ゲルの形状が保持されている。

△：一部、膨潤ゲルの形状が崩れている。

×：膨潤ゲルの形状が崩れ、ドロドロの流動状となっている。

(6) もどり量

上記膨潤ゲルの耐久性試験に用いた18時間後の子供用オムツの不織布の上に2つ折りにした23cm*23cmのペーパータオルを10枚かぶせ、4.0g/cm²の圧力を1分間かけてペーパータオルに戻ってきた尿の量を測定した。

(7) 膨潤ゲルのペトツキ

(1) で吸水倍率を測定した後の膨潤ゲルのペトツキ(ドライ感)を手触りにて測定した。ドライ感の判定は、○～△～×の3段階評価とした。

○：膨潤ゲルはかなりサラサラしてドライ感がある。

△：一部、膨潤ゲルがペトツク。

×：膨潤ゲルがペトツキ、手がヌベヌベしている。

(3) 水可溶分

吸水性樹脂0.5gを1000mlの脱イオン水中に分散し、12時間後、滤紙で滤過し、滤液中の固体分を測定して次式に従って水可溶分を求めた。

$$\text{水可溶分(%)} = \frac{\text{滤液の重量(g)} \cdot \text{滤液の固体分(%)}}{0.5 \text{ (g)}}$$

(4) 水可溶分の分子量

分子量が既知の種々のポリアクリル酸ナトリウムを標準にして、ゲルバーミエーションクロマトグラフィーによって、(3) の方法でサンプリングした水可溶分の分子量を求めた。

(5) 膨潤ゲルの耐久性

不織布、綿状パルプ、吸水紙および防水フィルムからなる市販の子供用オムツ(重量72g)を半分に切り、ポリマー2.5gを綿状パルプと吸水紙の間に均一に散布し、成人の人尿120mlを加えて37℃に放置し、6時間、12時間、18時間後にオムツを開いて中の膨潤ゲルの様子を観

る。

(8) 膨潤ゲルの通液性

第1図に示すように内径5.3mmのシャーレ1に吸水性樹脂1.0gを入れ、人尿10mlを注ぎ膨潤ゲル2を得る。膨潤ゲル2の上に直径5.3mmのペーパータオル3を置き、更に第1図に示すように、中央に突出した筒状部を有する円板状のアクリル樹脂製試験器4を置く。1時間室温に放置した後、人尿6mlを注入口5より注ぎ、人尿が全てポリマー中に吸収されるまでの時間を測定し、それをもって、膨潤ゲルの通液性とする。

(実施例1)

アクリル酸414g及びアクリル酸ナトリウムの3.7重量%水溶液4380g、および架橋剤(B)としてトリメチロールプロパントリアクリレート6.815g(対单量体(A) 0.1モル%)、水溶性連鎖移動剤(C)として次亜塩素酸ナトリウム1水和物0.195g(対单量体(A) 0.008モル%)、イオン交換水670gを用いて濃度3.7%、中和率75%の单量体水溶液を得た後、

窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出した。

内容積10ℓのシグマ型羽根を2本有するジャケット付きステンレス製双腕型ねっか機(ニーダー)に蓋をつけ、この反応器に上記の単量体(A)水溶液を送りし、窒素ガスを吹き込んで反応系内を窒素置換した。ついで2本のシグマ型羽根を回転させると共に、ジャケットに35℃の温水を通じて加熱しながら重合開始剤として過硫酸アンモニウム2.62gと亞硫酸水素ナトリウム0.12gを添加することにより重合を開始させた。重合ピーク時に含水ゲル重合体は約5mmの径に細分化されており、更に攪拌を続け重合を開始して60分後に蓋を外し、ゲルを取り出した。得られた含水ゲル状重合体の細粒化物を50メッシュの金網上に広げ、170℃の温度で50分間熱風乾燥した。この乾燥物をハンマー型粉碎機で粉碎し、20メッシュ金網でふるい分けして20メッシュ通過物の吸水性樹脂(1)を得た。

この吸水性樹脂(1)を同様に評価し、結果を第1表に示す。

4.97g(対単量体0.5モル%)とし、かつ水溶性連鎖移動剤(C)次亜塩酸ナトリウム1水和物の使用量を9.76g(対単量体(A)0.4モル%)とする以外は同様に行い、吸水性樹脂(4)を得た。

この吸水性樹脂(4)を同様に評価し、結果を第1表に示す。

(実施例5)

実施例1に於て、用いられる架橋剤(B)をN,N'-メチレンビスアクリルアミド2.152g(対単量体(A)0.06モル%)とし、かつ水溶性連鎖移動剤(C)をチオリンゴ酸3.45g(対単量体(A)0.1モル%)とする以外は同様に行い、吸水性樹脂(5)を得た。

この吸水性樹脂(5)を同様に評価し、結果を第1表に示す。

(実施例6)

実施例1に於て、用いられるイオン交換水の量を50gに変更し、単量体(A)水溶液の濃度を4.2%とし、用いられる架橋剤(B)をポリエチレン

(実施例2)

実施例1に於て、用いられる水溶性連鎖移動剤(C)次亜塩酸ナトリウム1水和物の使用量を1.219g(対単量体(A)0.05モル%)とする以外は同様に行い、吸水性樹脂(2)を得た。

この吸水性樹脂(2)を同様に評価し、結果を第1表に示す。

(実施例3)

実施例1に於て、用いられる架橋剤(B)をポリエチレングリコールジアクリレート($n=8$)21.988g(対単量体0.2モル%)とし、かつ水溶性連鎖移動剤(C)次亜塩酸ナトリウム1水和物の使用量を2.44g(対単量体(A)0.1モル%)とする以外は同様に行い、吸水性樹脂(3)を得た。

この吸水性樹脂(3)を同様に評価し、結果を第1表に示す。

(実施例4)

実施例1に於て、用いられる架橋剤(B)ポリエチレングリコールジアクリレート($n=8$)を5

グリコールジアクリレート($n=14$)17.07g(対単量体(A)0.1モル%)とし、かつ水溶性連鎖移動剤(C)チオリンゴ酸の使用量を0.69g(対単量体(A)0.02モル%)とする以外、同様に行い、吸水性樹脂(6)を得た。

この吸水性樹脂(6)を同様に評価し、結果を第1表に示す。

(実施例7)

40gのトウモロコシ澱粉及び600gのイオン交換水を攪拌棒と窒素ガス吹き込み管と温度計を備えた反応器内に仕込み、55℃で1時間攪拌後、30℃に冷却した。この澱粉水溶液にアクリル酸300g、架橋剤(B)としてN,N'-メチレンビスアクリルアミド1.92g(対単量体(A)0.3モル%)、水溶性連鎖移動剤(C)としてチオリンゴ酸0.94g(対単量体(A)0.15モル%)を溶解させ、濃度33%、中和率0%の単量体水溶液を得た。

この単量体水溶液を35℃として、重合開始剤として過硫酸ナトリウム0.20g、2-アスコ

ルビン酸 0.04 g を加えて 3 時間、攪拌しながら重合せしめた。得られた含水ゲル状重合物に、30 重量% の苛性ソーダ水溶液を 38.9 g 加え、中和率 70% とし、更に実施例 1 と同様に乾燥粉碎し吸水性樹脂(7)を得た。

この吸水性樹脂(7)を同様に評価し、結果を第 1 表に示す。

(実施例 8)

アクリル酸 7.2 g に脱イオン水 22.2 g を加え、更にこれを中和剤として純度 85% の水酸化カリウム 49.5 g および架橋剤(B)として N, N'-メチレンビスアクリルアミド 0.1 g (対単量体(A) 0.065 モル%)、水溶性連鎖移動剤(C)としてチオリンゴ酸 0.225 g (対単量体(A) 0.15 モル%) を順次添加し、濃度 70%、中和率 75% の単量体水溶液を調整した。

この単量体水溶液を 70℃ に保温し、約 5 mm の厚みに窒素気流下に保った後、更に過硫酸アンモニウム 0.1 g および亜硫酸水素ナトリウム 0.02 g を添加し重合を行った。重合は即座に開始

果を第 1 表に示す。

(実施例 11)

実施例 3 で得られた吸水性樹脂(3) 100 部にエチレングリコールジグリシルエーテル 0.1 部、水 3 部、メタノール 6 部からなる処理溶液を混合した。得られた混合物を乾燥機中、130℃ で 1 時間加熱処理することにより吸水性樹脂(11)を得た。

この様にして得られた吸水性樹脂(11)の分析結果を第 1 表に示す。

(実施例 12)

実施例 4 で得られた吸水性樹脂(4) 100 部に硫酸アルミニウム 1 部、グリセリン 1 部、水 8 部からなる処理水溶液 10 部を混合した。得られた混合物を 200℃ で 30 分間加熱処理を行い吸水性樹脂(12)を得た。

この様にして得られた吸水性樹脂(12)の分析結果を第 1 表に示す。

(比較例 1)

実施例 1 において、架橋剤(B)の使用量を 0.

し、10 分後に殆ど乾燥した重合ゲルを取り出し、更に実施例 1 と同様に乾燥粉碎し吸水性樹脂(8)を得た。

この吸水性樹脂(8)を同様に評価し、結果を第 1 表に示す。

(実施例 9)

実施例 1 で得られた吸水性樹脂(5) 100 部にエチレングリコールジグリシルエーテル 0.1 部、水 5 部、イソプロピルアルコール 1 部を混合し、得られた混合物を乾燥機中に 100℃、30 分間加熱処理を行い、吸水性樹脂(9)を得た。

この様にして得られた吸水性樹脂(9)の分析結果を第 1 表に示す。

(実施例 10)

実施例 2 で得られた吸水性樹脂(2) 100 部に、グリセリン 1 部、水 6 部、アセトン 1 部を加え、ジャケットを熱媒で 230℃ に加熱したプレンダーに投入し、混合と加熱処理を行い吸水性樹脂(10)を得た。

この様にして得られた吸水性樹脂(10)の分析結

27.3 g (対単量体(A) 0.004 モル%) とする以外は同様に行い、比較吸水性樹脂(1)を得た。

この様にして得られた比較吸水性樹脂(1)の分析結果を第 1 表に示す。

(比較例 2)

実施例 1 において、水溶性連鎖移動剤(C) 次亜塩酸ナトリウム 1 水和物を添加しない以外は同様に行い、比較吸水性樹脂(2)を得た。

この様にして得られた比較吸水性樹脂(2)の分析結果を第 1 表に示す。

(比較例 3)

実施例 1 において、水溶性連鎖移動剤(C) 次亜塩酸ナトリウム 1 水和物を添加せず、架橋剤(B)の使用量を 3.41 g (対単量体(A) 0.05 モル%) とする以外は同様に行い、比較吸水性樹脂(3)を得た。

この様にして得られた比較吸水性樹脂(3)の分析結果を第 1 表に示す。

(比較例 4)

実施例 1において、水溶性遮鉄移動剤(C) 次亜
鋼酸ナトリウム 1 水和物を添加せず、架橋剤(B)
を N, N' - メチレンビスアクリルアミド 1.7.
73 g (対单置体(A) 0.5 モル%) とする以外
は同様に行い、比較吸水性樹脂(4)を得た。

この様にして得られた比較吸水性樹脂(4)の分析結果を第1表に示す。

(比較例 5)

実施例7において、架橋剤(B)を添加しない以外は同様に行い、比較吸水性樹脂(5)を得た。

この様にして得られた比較吸水性樹脂(5)の分析結果を第1表に示す。

(比較例 6~8)

比較例 1 ~ 3 で得られた比較吸水性樹脂(1) ~
(3) をそれぞれ、実施例 9 と同様の操作を行い、
比較吸水性樹脂(6) ~ (8) を得た。

この様にして得られた比較吸水性樹脂(6)～(8)の分析結果を第1表に示す。

第 I 表

	吸水性樹脂	架構剤	同量 (モル%)	逆鎖移動剤	同量 (モル%)	倍生 率 (g/g)	率食 率 (g/g)	倍人 率 (g/g)	率尿 率 (g/g)	ゲルの ペツキ	可溶分 (%)	可溶分 分子量 (万)	通液性 6 本h/12h/18h (秒)	耐久性 6 本h/12h/18h	戻り量 (g)
実施例	吸水性樹脂 (1)	TMPT	0.1	SHP	0.008	43	34	○	5.8	9	20	○/○/○	5.8		
(2)	(2)	TMPT	0.1	SHP	0.05	54	36	○	13.8	9	30	○/○/△～○	7.7		
(3)	(3)	PEGDA	0.2	SHP	0.1	52	34	○	14.6	2	20	○/○/○	8.8		
(4)	(4)	PEGDA	0.5	SHP	0.4	43	30	○	15.1	1	20	○/○/○	8.1		
(5)	(5)	MBA	0.06	チオリソブ酸	0.1	49	35	○	12.1	10	20	○/○/△～○	6.6		
(6)	(6)	PEGDA	0.1	チオリソブ酸	0.02	40	33	○	2.9	7	20	○/○/○	6.4		
(7)	(7)	MBA	0.3	チオリソブ酸	0.15	41	31	○	3.8	3	10	○/○/○	8.8		
(8)	(8)	MBA	0.15	チオリソブ酸	0.15	40	28	△～○	9.8	12	40	○/○/△～○	9.8		
(9)	(9)	(実施例1 ↑)				41	36	○	5.3	8	10以下	○/○/○	3.3		
(10)	(10)	(実施例2 ↑)				51	38	○	13.1	8	10以下	○/○/○	3.9		
(11)	(11)	(実施例3 ↑)				50	35	○	14	2	10以下	○/○/○	4.4		
(12)	(12)	(実施例4 ↑)				48	36	○	2.1	1	10以下	○/○/○	4.1		
比較例	比較吸水性 樹脂(1)	TMPT	0.004	SHP	0.008	85	8	×	35.5	9.3	60以上	×/×/×	18.3		
(1)	(2)	TMPT	0.1	なし	0	36	21	○	5.2	9	50	○/○/○	13.5		
(3)	(3)	TMPT	0.05	なし	0	43	20	△～○	6.2	8	60以上	○/○/△～○	18.3		
(4)	(4)	MBA	0.5	なし	0	25	18	○	3	1	40	○/○/○	22.5		
(5)	(5)	なし	0	チオリソブ酸	0.1	85	11	×	45.2	100	60以上	×/×/×	16.3		
(6)	(6)	(比較例1の表面処理品 ↑)				65	19	△	33.1	90	60	○/△/○～×	11.3		
(7)	(7)	(比較例2 ↑)				34	24	○	5	8	30	△/△～X/X	13.1		
(8)	(8)	(比較例3 ↑)				39	21	○	5.2	8	30	○/○/△～○	15.1		

MBAAs : N, N' -メチレンビスアクリルアミド

TMPT : トリメチロールプロパントリアクリレート

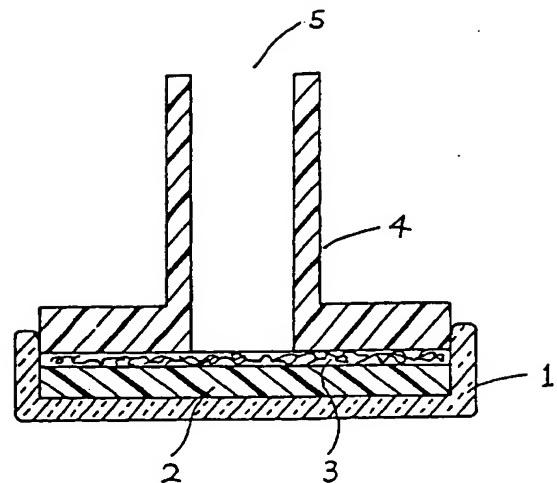
PEGDA : ポリエチレングリコールジアクリレート ($n=8$, または 14)
EUDRAGIT : 次式に示すように、1-オキソブ

SHP : 次亜塩酸ナトリウム 1 水和物

4. 図面の簡単な説明

第1図は膨潤ゲルの通液性試験器具を示したものである。

- 1 …… シャーレ
- 2 …… 膨潤ゲル
- 3 …… ペーパータオル
- 4 …… アクリル樹脂製試験器
- 5 …… 注入口



特許出願人 日本触媒化学工業株式会社

第1図

第1頁の続き

⑤Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号
C 08 F 8/14 8/32	M G L M H L	8016-4 J 8016-4 J